

شناسایی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی ذرات نانو و مزو بیوپچار چوب درخت راش تولید شده توسط فرآیند آسیاب گلوله‌ای

حبیب رمضان زاده^{۱*}، عادل ریحانی تبار^۲، شاهین اوستان^۳، محمد حسین محمدی^۴، شورد ون در زی^۵^۱ دانشجوی دکترا گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۳ استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز^۴ دانشیار گروه مهندسی خاک، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران^۵ استاد گروه فیزیک خاک و مدیریت اراضی، دپارتمان محیط زیست، دانشگاه واخنینگن

چکیده:

اعمال تیمارهای شیمیایی و فیزیکی دو رهیافت کلی جهت تغییر ویژگی‌های بیوپچار برای بهبود قابلیت‌های کاربردی آن می‌باشند. استفاده از آسیاب گلوله‌ای یکی از روش‌های فیزیکی جهت کاهش اندازه ذرات بیوپچار و افزایش ویژگی‌های جذبی آن است. در این تحقیق از بیوپچار حاصل از پیرولیز چوب درخت راش (دمای 650°C تحت شرایط اکسیژن کم با استفاده از گاز آرگون با شدت جریان ۲/۵ لیتر در دقیقه) برای تهیه ذرات نانو (کمتر از یک میکرومتر) توسط آسیاب گلوله‌ای (در بازه ۶ ساعته با نسبت ۲۰ به ۱ ساچمه به بیوپچار) استفاده گردید. بررسی ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی نشان داد که فعالیت یون‌های H^{+} و هدایت الکتریکی ذرات نانو بیشتر از اندازه مزو (۰/۵ تا یک میلی‌متر) آن بود. ذرات نانو دارای سطح ویژه (حدود ۲/۵ برابر) و مقدار تخلخل کل (حدود ۲/۸ برابر) بیشتری نسبت به ذرات مزو بودند. ریزتر شدن ذرات باعث گردید تا مساحت ویژه خارجی و داخلی بیوپچار افزایش یابد. طیف‌های XRD کانی کلسیت را در هر دو اندازه بیوپچار نشان داد و طیف‌های FTIR از افزایش گروه‌های عامل سطحی در اندازه نانو حاکی بود که این افزایش در بین گروه‌های عامل اکسیژن دار و حلقه‌های آروماتیکی بیشتر بود. ارزیابی دقیق از ویژگی‌های نانوبیوپچار می‌تواند باعث پیشرفت و گسترش کاربرد آن در حوزه‌های مختلف گردد.

کلمات کلیدی: آسیاب گلوله‌ای، توزیع اندازه منافذ، سطح ویژه، نانوبیوپچار، FTIR، XRD

مقدمه:

بیوپچار ماده‌ای کربنی و متخلخل می‌باشد که توسط پیرولیز مواد زیستی تحت شرایط اکسیژن کم یا بدون اکسیژن در دماهای کمتر از 900°C تولید می‌شود (Yargicoglu و همکاران، ۲۰۱۵). به نظر می‌رسد که می‌توان با فرآیندهای اصلاحی ویژگی‌های جذبی بیوپچار را بهبود بخشید. برخی مطالعات نشان می‌دهند که آلوده کننده‌ها در غلظت‌های زیاد می‌توانند به راحتی جذب بیوپچار اصلاح شده گردند. روش‌های اصلاح بیوپچار جهت افزایش ظرفیت جذب آن به دو دسته کلی شیمیایی و فیزیکی تقسیم می‌شوند. روش‌های شیمیایی شامل پیش تیمار با مواد شیمیایی جهت اختصاصی سازی گروه‌های عامل سطحی به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اصلاح فیزیکی در حال حاضر به دو روش آسیاب کردن و فعال کردن مغناطیسی محدود شده است. اندازه اولیه بیوماس و شرایط پیرولیز می‌تواند بر اندازه ذرات بیوپچار تاثیر گذارد که می‌توانند از چند هزار میکرون تا چندین سانتیمتر متفاوت باشند. در این میان عملی مانند آسیاب کردن و یا تکان دادن می‌توانند به تولید بیوپچار در اندازه‌های نانو منجر شوند. نتایج نشان داده است که ذرات نانو بیوپچار می‌توانند ویژگی‌های کاملاً متفاوتی نسبت به بیوپچار اولیه از خود نشان دهند. Naghdi و همکاران (۲۰۱۷) نشان دادند که استفاده از روش آسیاب گلوله‌ای می‌تواند باعث تولید ذرات نانو بیوپچار شود که ۱۵ برابر سطح ویژه بیشتری دارد. در این تحقیق سعی شده با استفاده از بیوپچار تولید شده از چوب درخت راش و اعمال تیمار فیزیکی، ذرات در اندازه نانو (کمتر از یک میکرومتر) تهیه و سپس ویژگی‌های آن با اندازه ذرات مزو (۰/۵ تا یک میلیمتر) مقایسه گردد.

*ایمیل نویسنده مسئول: mramanzadeh@hotmail.com

مواد و روش‌ها:

تولید: بیوچار به روش پیرولیز در دمای 600°C از زیست توده شاخه‌های هرس شده درختان راش در شرایط کم اکسیژن (در حضور گاز آرگون) تهیه شد. بر این اساس بیوماس از الک ۵ میلی‌متری عبور داده شد و پس از شستشو با آب مقطر در داخل آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای 60°C درجه سانتیگراد خشک گردید و سپس درون کوره الکتریکی قرار داده شد و گاز آرگون با شدت جریان ۵ لیتر در دقیقه جهت تعویض هوای داخل آن استفاده شد. سپس کوره با تغییر دمای 100°C در پانزده دقیقه روشن شد و در زمان رسیدن به 600°C ، یک ساعت (پیرولیز آهسته) در این دما نگهداری شد. در طول زمان ماندگاری، گاز آرگون با دبی $2/5$ لیتر در دقیقه درون کوره جریان داشت. بیوچار تولید شده پس از سرد شدن درون کوره به مدت ۲۴ ساعت (تحت جریان گاز آرگون با دبی $1/5$ لیتر به مدت دو ساعت بلافاصله پس از خاموش شدن کوره) به درون ظروف دربسته منتقل شد تا از جذب رطوبت جلوگیری شود. اندک روغن زیستی تولید شده به دلیل مشبک بودن ظرف حاوی زیست‌توده از بیوچار تفکیک و گازهای تولید شده هم از کوره با استفاده از خروجی دود (اگزوز) تعبیه شده روی درب کوره خارج شد.

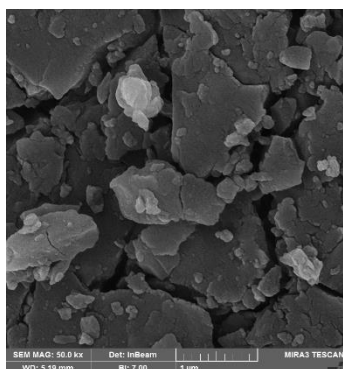
تهیه مزو و نانو بیوچار: بیوچار تهیه شده در مرحله قبل به دو قسمت تقسیم گردید. ابتدا بیوچار تولید شده با الک یک میلی‌متری و سپس با الک نیم میلی‌متری الک شده و مقدار باقیمانده روی الک نیم میلی‌متر به عنوان مزو بیوچار (MBC) استفاده شد. برای تهیه ذرات نانو بیوچار (NBC)، بیوچار در دمای 72°C درجه سانتیگراد درون آون به مدت ۷۲ ساعت خشک شده و سپس توسط آسیاب گلوله‌ای در دو بازه به مدت ۶ ساعت با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه توسط ساچمه‌های چینی با قطر ۱۰ و ۱۵ میلی‌متر ساییده شد (Peterson و همکاران، ۲۰۱۲). در طول زمان آسیاب، جهت خنک شدن و حذف جزئی اکسیژن، گاز آرگون درون دستگاه تزریق شد و مدت زمان لازم برای رسیدن به اندازه نانو توسط آزمون‌های تصویربرداری بوسیله میکروسکوپ الکترونی (SEM) و تفرق دینامیک نور (DLS) مشخص گردید.

ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی: در هر دو گروه ذرات MBC و NBC ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی همچون مقدار عملکرد و خاکستر تولید شده، pH و EC (مدل AB-250 pH meter) در نسبت ۱:۲۰ بیوچار به آب مقطر، مقدار غلظت عناصر با دستگاه ICP-MS پس از هضم با مخلوط اسید نیتریک و اسید کلریدریک (مدل ELAN 6100 DRC-e)، درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد با دستگاه CHNS Analyzer (مدل ECS 4010)، گروه‌های عامل سطحی با دستگاه FTIR (مدل TENSOR 27)، تشخیص مینرال‌های معدنی با دستگاه XRD (مدل X'Pert PRO)، سطح ویژه و اندازه منافذ با استفاده از جذب و واجذب گاز N_2 (مدل Belsorp mini) و با استفاده از معادلات BET، BJH، t-plot و Langmuir در بازه فشار اتمسفری $0/01$ تا $0/98$ اتمسفر انجام گرفت. همچنین مورفولوژی سطوح NBC و MBC با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (مدل JSM-6400)، پتانسیل زتا و اندازه هیدرودینامیکی ذرات با استفاده از دستگاه Malvern Zeta sizer Nano Instrument مشخص گردید.

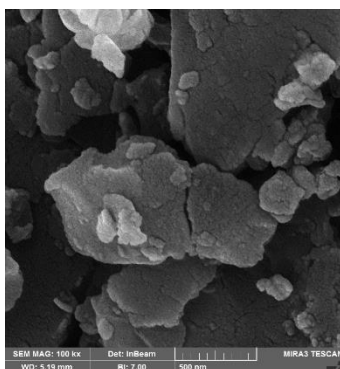
نتایج و بحث:

فرآیند آسیاب توسط آسیاب گلوله‌ای کارایی زیادی در شکسته شدن ذرات بیوچار به اندازه‌های کوچکتر داشت. در پایان مدت زمان طی شده برای آسیاب مشاهده شد که اندازه ذرات بیوچار به کوچکتر از ۱۰۰۰ نانومتر کاهش یافت. دو پیک قابل توجه در اندازه‌گیری قطر ذرات آسیاب شده مشاهده گردید که هر دو در دامنه ذرات نانو قرار داشتند. پیک اول در دامنه $412/4$ نانومتر (درصد ذرات = $14/8$)، $S_d=186/2$ و پیک دوم مربوط به اندازه ذرات با قطر $100/5$ نانومتر (درصد ذرات = $85/2$)، $S_d=23/35$ بود (شکل مربوطه ارائه نشده است). Yusuf و همکاران (۲۰۱۴) گزارش کردند که دامنه وسیعی از ذرات با پیک‌های متفاوت در طول فرآیند آسیاب تولید می‌شوند، درحالی‌که Naghdi و همکاران (۲۰۱۷) گزارش کردند که فرآیند آسیاب می‌تواند باعث بوجود آمدن ذرات با همگنی بیشتر شود که وابستگی کامل به شرایطی همچون دما و پیش تیمارهای انجام شده روی بیوچار دارد. میکروگراف‌های SEM نشان دادند که ذرات NBC پلی‌گونال می‌باشند (شکل ۱). ذرات NBC به نظر ذراتی با زوایای نامنظم می‌رسیدند که دلیلی بر تأثیر فرآیند آسیاب بر تبدیل ذرات زاویه‌دار به ذرات ریز و خیلی ریز می‌باشد. در تصاویر مربوط به MBC تعدادی از ذرات نانو نیز دیده می‌شد که می‌تواند حاصل از شکسته شدن ذرات MBC در نتیجه انتقال باشد. نتایج نشان داد که فرآیند آسیاب می‌تواند شکل منافذ را به طور کلی تغییر دهد، به نحوی که پس از این فرآیند، منافذ و کانال‌های طویل به منافذ کوچکتر با سطوح صاف تبدیل شدند. پدیده تجمع ذرات در بین ذرات MBC دیده نشد ولی در تیمار NBC ذرات بزرگتر توسط ذرات کوچکتر احاطه شده بودند. ذرات MBC اشکال طویل و گوشه‌های تیزتری داشتند که منجر به جدایی و انفصال ذرات در این تیمار شد، در حالی‌که ذرات NBC گرد بودند. اختلاف زیادی در مقدار سطح ویژه محاسبه شده در مدل‌های برزش یافته به ذرات NBC و MBC دیده شد (جدول ۱). نتایج نشان داد که سطح ویژه ذرات NBC حدوداً دو برابر بیشتر از ذرات MBC می‌باشند. با

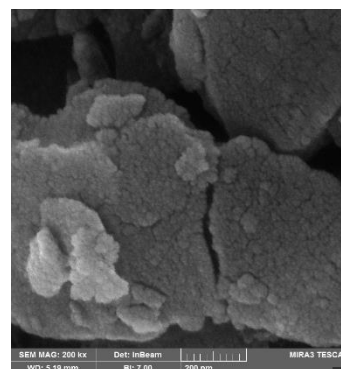
شکسته شدن ذرات، منافذ بسته و منافذ غیرقابل دسترس به قابل دسترس تبدیل و شکسته شدن ذرات باعث افزایش سطح ویژه می‌گردد. بر خلاف یافته‌های Oleszuzeck و همکاران (۲۰۱۶) میانگین قطر منافذ NBC بیشتر از MBC بود.



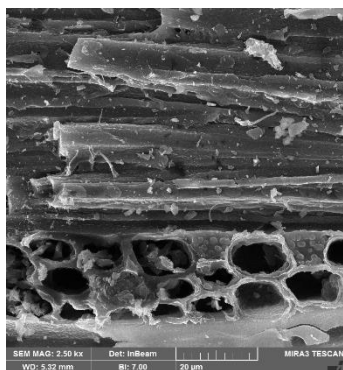
(الف)



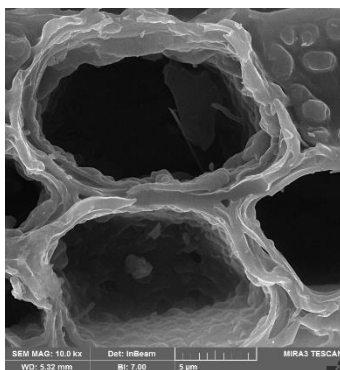
(ب)



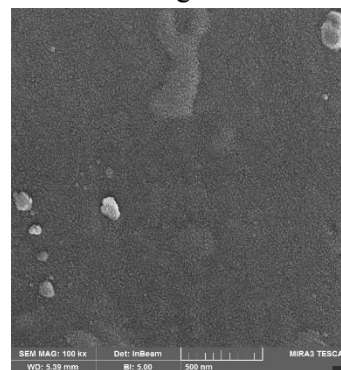
(ج)



(د)



(و)



(ه)

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ذرات NBC الف (50kx)، ب (100kx)، ج (200kx)، و MBC د (2.5kx)، و (10kx)، ه (100kx)

هر چهار مدل نشان دادند که فرآیند آسیاب می‌تواند ویژگی‌های سطح ذرات همچون سطح ویژه و تخلخل را به شدت افزایش دهد. شکل منحنی هیسترسیس NBC در H4 رده بندی شد که نشان دهنده پیچیدگی ماده و دارا بودن میکروپورها و مزوپورها درون NBC می‌باشد و همچنین فعالیت الکتروشیمیایی مناسب را می‌توان بر اساس مقدار سطوح ویژه داخلی و خارجی بیوپچارها استنباط کرد.

جدول ۱: ویژگی‌های سطح ذرات NBC و MBC

پارامتر								
معادله لانگمویر برازش یافته			معادله BET برازش یافته			تخلخل کل ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	میانگین قطر منافذ (nm)	
$V_m (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$a_{s,Lang} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	B	$V_m (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$a_{s,BET} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	C			
۱۰۳/۲۷	۴۴۹/۴۸	۴/۹۵	۹۰/۵۱۹	۳۹۳/۹۸	۲۷۴۲/۲	۰/۲۵۴	۲/۵۸۲	NBC
۴۹/۵۴۶	۲۱۵/۶۵	۱/۰۷	۴۰/۰۲۲	۱۷۴/۱۹	۳۳۹/۳۶	۰/۰۹۱	۲/۰۹۷	MBC

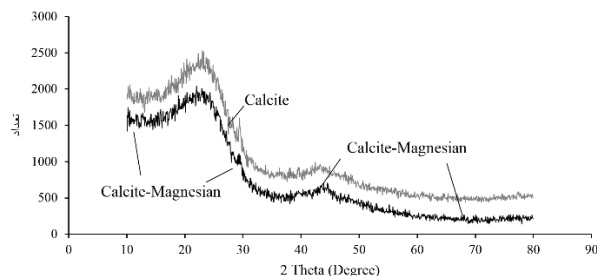
V_m : حجم تک لایه، $a_{s,Lang}$ سطح ویژه لانگ مویر، B: نسبت ثابت سرعت (جذب به واجذب)، $a_{s,BET}$: سطح ویژه BET، C: ثابت انرژی لایه اول

ادامه جدول ۱: ویژگی‌های سطح ذرات NBC و MBC

پارامتر							
معادله BJH برازش یافته			معادله t-plot برازش یافته				
$V_p (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$r_p (\text{nm})$	$a_p (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$a_1 (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$a_2 (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$2t (\text{nm})$	
۰/۱۱۶	۱/۲۹	۵۲/۲۹	۴۶۵/۳۷	۱۱/۵۳۴	۰/۱۱۷۶۸	۰/۷۷۵	NBC
۰/۰۳۱	۱/۲۹	۳۰/۱۲	۱۸۹/۵۵	۱/۸۷۲	۰/۰۸۲۵	۰/۸۷۴	MBC

V_p : تخلخل منفذی، r_p : شعاع منافذ ریز، a_p : سطح ویژه منافذ، a_1 : سطح ویژه کل، a_2 : سطح خارجی، $2t$: قطر منافذ

بررسی دیفرکتوگرام حاصل از XRD، ویژگی‌های ترکیبات جامد بیوچارها را نشان داد (شکل ۲). بر این اساس ترکیبی کربنی، کاملاً متخلخل و بی‌شکل دیده شد که کار شناسایی و تفسیر پیک‌ها را پیچیده می‌کرد. ساختمان پلی آروماتیک که می‌تواند حاصل تبدیل مواد لیگنوسلولوزی در اثر پیرولیز باشد نیز در منحنی‌ها دیده شد که نتایج FTIR نیز دلیلی بر این یافته بود. علاوه بر این، کانی‌های کلسیت (CaCO_3) در تمامی نمونه‌ها تشخیص داده شد. منحنی XRD مربوط به ذرات MBC، پیک‌های وسیع و با شدت کم در 2θ ۲۹/۳۸ درجه مربوط به کلسیت را نشان داد. در ناحیه 2θ چهار پیک اصلی در طیف‌های $10/27$ ، $29/40$ ، $44/32$ و $64/94$ درجه نیز دیده شدند که مربوط به ساختارهای کلسیت - منیزیم ($\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$) در ذرات NBC بود. کلیتاً بیوچارها شهادی بر حضور کلسیت در آنها بود و از سویی پیک‌های گسترده در منحنی‌های XRD بر ویژگی توربوستراتیک کریستالی در NBC و MBC تاکید داشت.



شکل ۲: طیف‌های XRD مربوط به NBC (مشکی) و MBC (خاکستری، برای درک بهتر $+300$ واحد جایجا شده)

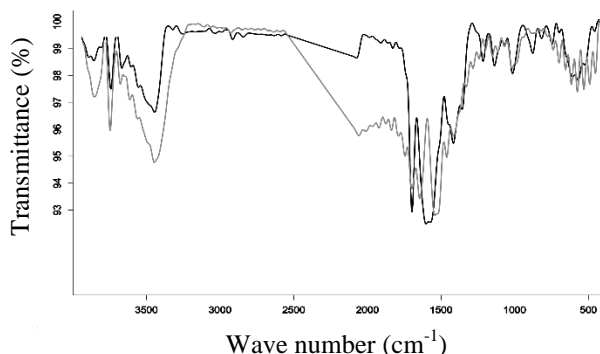
ویژگی‌های شیمیایی بیوچارها در جدول ۲ ارائه شده است. عملکرد بیوچار تولید شده برابر $29/1$ درصد با مقدار خاکستر $2/98$ درصد بود که در دامنه بیوچارهای تولید شده از چوب درخت (بیشتر از 600°C) و با H/C_{Org} کمتر از $0/7$ قرار داشت. غلظت کل عناصر در NBC $21/6$ میلی گرم بر کیلوگرم بود که $88/72$ درصد مربوط به عناصر غیرسمی و $11/27$ درصد آن مربوط به عناصر سمی بود. مقدار عناصر شیمیایی به طور معنی‌داری مابین NBC و MBC متفاوت بود، به نحوی که غلظت کربن در NBC کمتر از MBC و از سویی دیگر مقدار هیدروژن و اکسیژن بیشتر بود. پایین بودن نسبت O/C در MBC حاکی از قطبیت کم ذرات و آبدوستی کمتر سطوح این ذرات بود و همچنین نسبت کم H/C که توصیف کننده جزء قطبی و CH_2 پلیمری است بیانگر مقدار کم ماده آلی اولیه باقیمانده می‌باشد (Elnour و همکاران، ۲۰۱۹). در طول فرآیند آسیاب، امکان شکسته شدن پیوندهای C-C وجود داشته شکسته شده (Fan و همکاران، ۲۰۱۶) و همچنین به دلیل واکنش اکسیداسیون جزئی در سطح ذرات مقدار گروه‌های عامل اکسیژن دار افزایش می‌یابد (Lyu و همکاران، ۲۰۱۹).

جدول ۲: ترکیبات عنصری MBC و NBC

O/C	(O+N)/C	H/C	O(%)	N(%)	H(%)	C(%)	
$0/039$	$0/041$	$0/266$	$4/74$	کمتر از $0/1$	$2/00$	$90/16$	MBC
$0/094$	$0/095$	$0/312$	$10/56$	کمتر از $0/1$	$2/19$	$84/15$	NBC

هر دو اندازه ذرات MBC و NBC ویژگی‌های کلیانی از خود نشان دادند (pH به ترتیب برابر $8/93$ و $10/11$) که به نوع بیوماس و دمای پیرولیز و شرایط آسیاب مربوط می‌باشد. در معرض قرار گرفتن بیشتر گروه‌های اسیدی و اکسیداسیون سطح ذرات بیوچار در طول فرآیند آسیاب دو عامل اصلی تغییر pH در ذرات NBC می‌باشند (Lyu و همکاران، ۲۰۱۹). کاهش در pH به سبب فرآیند آسیاب می‌تواند به دلیل ظهور گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل باشد که توسط نتایج FTIR نیز تایید گردید. این افزایش در مقدار هدایت الکتریکی نیز دیده شد ($9/53 \times 10^2$ و 947) میکروزیمنس بر متر به ترتیب برای MBC و NBC). ذرات MBC هدایت الکتریکی کمتری نسبت به ذرات NBC داشتند که نشان دهنده بروز بخشی از ساختار گرافیتی بیوچار است که توسط فرآیند آسیاب اتفاق افتاده و باعث افزایش EC در NBC شده است (Lyu و همکاران، ۲۰۱۹). EC ذرات NBC رابطه منفی با مقدار گروه‌های اکسیژن آلیفاتیک (HCOH) و رابطه مثبت با گروه‌های C-O آروماتیک و ساختارهای آروماتیکی حلقه دار دارد. به نظر می‌رسد که با کاهش اندازه ذرات بیوچار، تعداد گروه‌های C-O نیز کاهش یافته است. مقدار پتانسیل زتا ذرات NBC سه پیک در دامنه $16/2$ تا $-71/8$ نشان داد که به طور نرمال پایدار بود. بر خلاف مقادیر پتانسیل زتا منفی گزارش شده برای ذرات بیوچار، نتایج این تحقیق نشان داد که بار سطح ذرات بیوچار در اندازه‌های نانو یقیناً می‌تواند دامنه وسیعی را از بار منفی تا مثبت شامل شده و باعث گردد تا مکانیزم‌های پیچیده و متعددی در محیط اتفاق بیافتد. طیف‌های

FTIR برای ذرات NBC و MBC در شکل و شدت طیف در دامنه‌های بخصوصی با همدیگر اختلاف داشتند (شکل ۳) که در اثر فرآیند آسیاب می‌باشد. تعداد پیک‌ها در NBC



شکل ۳: نمودارهای FTIR مربوط به NBC (رنگ خاکستری) و MBC (رنگ سیاه)

افزایش یافت که دلیل به وجود آمدن گروه‌های عامل بیشتر در اثر اعمال فرآیند فیزیکی بود. در هر دو طیف اختلاف چشمگیری در طیف‌های دامنه ۳۳۲۰ تا ۳۸۵۰ و ۴۲۰ تا ۲۰۴۷ دیده شد. طیف‌های ۱۶۵۰ تا ۱۷۴۰ بیانگر $\nu(\text{C}=\text{O})$ اسید کربوکسیلیک، کتون‌ها و استرها بود. پیک‌های ۱۰۲۰ تا ۱۱۶۰ حضور ناحیه کربوهیدراتی را نشان می‌دهد و پیک‌های موجود در ناحیه ۱۲۰۰ تا ۱۲۸۰ مربوط به دفرماسیون O-H، C-OH، H اسید کربوکسیلیک و کربوکسیل می‌باشد. علاوه بر این، پیک‌های ۱۳۱۰ تا ۱۳۹۰، ۱۴۰۰ تا ۱۴۵۰ و ۱۴۵۰ تا ۱۴۸۰ به ترتیب مربوط به حضور O-H فنولی، $-\text{C}(\text{CH}_3)$ ، دفرماسیون C-H، کربنات (ν_3)، کشش ناهمسان) و دفرماسیون CH_2 بودند. همچنین مابین طول موج‌های ۲۸۵۰-۲۹۵۰، کششی، و باندهای ۳۲۰۰ تا ۳۶۰۰ مربوط به $\nu(\text{OH})$ از هیدروژن متصل به گروه‌های O-H بیوچار می‌باشد. با شکسته شدن ذرات بیوچار و کاهش اندازه ذرات، حضور گروه‌های O-H (۳۷۴۹ و ۳۴۴۴) بیشتر شد. این نتایج در مقدار pH اندازه‌گیری شده در MBC و NBC منعکس شده است. نتایج FTIR نشان داد که ذرات MBC و NBC درصد متفاوتی از گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل دارند. تعداد بیشتر زنجیره‌های آلیفاتیکی و فراوانی گروه‌های عامل در NBC ممکن است دلیلی بر فعالیت زیاد این ذرات در محیط زیست می‌باشد.

نتیجه‌گیری:

آزمایش بر روی تبدیل ذرات بیوچار حاصل از ضایعات درخت راش به اندازه نانو با استفاده از آسیاب گلوله‌ای انجام گرفت. آزمایشات حاصل بر روی اندازه‌گیری ذرات حاکی از تاثیر مثبت آسیاب گلوله‌ای بر کاهش اندازه ذرات تا حد نانو بود. اختلاف معنی‌داری در اغلب ویژگی‌های دو اندازه ذرات بیوچار دیده شد. اندازه کوچکتر ذرات بیوچار دارای pH کمتر و EC بیشتر بودند. از سویی فرآیند آسیاب باعث شد تا سطح ویژه داخلی و خارجی و تخلخل ذرات بیوچار افزایش چشمگیری یابد. افزایش تنوع و مقدار گروه‌های عامل یکی دیگر از نتایج فرآیند آسیاب بود. با توجه به داده‌های بدست آمده به نظر می‌رسد فرآیند آسیاب گلوله‌ای می‌تواند به عنوان روشی جهت افزایش و بهبود ویژگی‌های بیوچار با خرد و ریز کردن ذرات معرفی گردد که این ذرات می‌توانند دامنه وسیع کاربردی در محیط زیست داشته باشند که شامل تصفیه کننده آب‌ها و محیط‌های آلوده تا بهبود دهنده ویژگی‌های خاک می‌باشد.

منابع:

- Elnour, A. Y., Alghyamah, A. A., Shaikh, H. M., Poulouse, A. M., Al-Zahrani, S. M., Anis, A., and Al-Wabel, M. I. 2019. Effect of Pyrolysis Temperature on Biochar Microstructural Evolution, Physicochemical Characteristics, and Its Influence on Biochar/Polypropylene Composites, *Applied Science*, 9 (1149): 1-18.
- Fan, X., Chang, D. W., Chen, X., Baek, J. B., and Dai, L. 2016. Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling or energy applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 11:52-58.
- Lyu, H., Yu, Z., Gao, He, F., Huang, J., Tang, J., and Shen, B. 2019. Ball-milled biochar for alternative carbon electrode. *Environmental Science and Pollution Research*, 233: 54-63.
- Naghdi M., Taheran M., Brar, S. K., Rouissi, T., Verma, M., Surampalli, R. Y., Valero, J. R. 2017. A green method for production of nanobiochar by ball milling optimization and characterization, *Journal of Cleaner Production*, 164: 1394-1405.
- Oleszczuk, P., Cwikła-Bundyra, W., Bogusz, A., Skwarek, E., and Ok, Y.S., 2016. Characterization of nanoparticles of biochars from different biomass. *Journal of. Analysis. Applied Pyrolysis*, 121: 165-172.



- Yargicoglu, E., Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., and Spokas, K. 2015. Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Management*, 36: 256-268.
- Yusof, J.M.; Salleh, M.A.M.; Rashid, S.A.; Ismail, I.; Adam, S.N. 2014. Characterization of carbon particles (CPs) derived from dry milled kenaf biochar *Journal of Engineering Science and Technology*, 2014: 125–131.



Topic for submission: Novel Technologies in Soil Science

Characterization of Physical and Chemical Properties of Nano and Meso-particles of Wood-derived biochar produced by Ball milling process

Ramezanzadeh¹, H., Reyhanitabar², A., Oustan, S.³ Mohammadi, M.H.⁴, van der Zee, S. E. A.T. M.

¹ Ph.D. Student, Soil Science Department, Faculty of Agriculture University of Tabriz, Iran

² Associate Prof., Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran

³ Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Iran

⁴ Associate Prof., Soil Science Department, College of Agriculture and Natural resource, University of Tehran, Iran

⁵ Professor, Soil Physics and Land Management group, Wageningen University, The Netherlands

Abstract

Chemical and physical modifications are two general approaches to change and improve characteristics of biochar and its capabilities. The ball milling is one of the physical methods for reducing the size of particles and increasing adsorption properties of biochar. In this research, the biochar produced by pyrolysis of woody material (temperature of 650 ° C under low oxygen conditions by using 5 L min⁻¹ of Ar gas flow rate) was employed for preparation of nanoparticles (less than one micrometer) by planetary ball mill (with 6-hour interval and 20 to 1 ratio of ball to biochar). The study of chemical and physical properties showed that the activity of H⁺ ions and the electrical conductivity of nanoparticles was more than of the meso size (0.5 to 1 mm). The nano particles have a higher specific surface area (about 2.5 times) and total porosity (about 2.8 times) compared to meso particles. Breaking down of the particles led to an increment in the external and internal specific surface. XRD spectra showed the existence of calcite minerals in both sizes and FTIR curves indicated increase in surface functional groups at nano particles which was higher among the oxygen containing groups and aromatic rings. A precious assessment of the nanobiochar characteristics could lead to development and expansion of its application in various fields.

Keywords: Ball milling, Characterization, Nanobiochar, Pore Size Distribution, Specific Surface, FTIR, XRD